

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-218396

(43)Date of publication of application : 31.07.2003

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
H01S 5/343

(21)Application number : 2002-073871

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 18.03.2002

(72)Inventor : OKAGAWA HIROAKI
TADATOMO KAZUYUKI
OUCHI YOICHIRO
TSUNEKAWA TAKASHI

(30)Priority

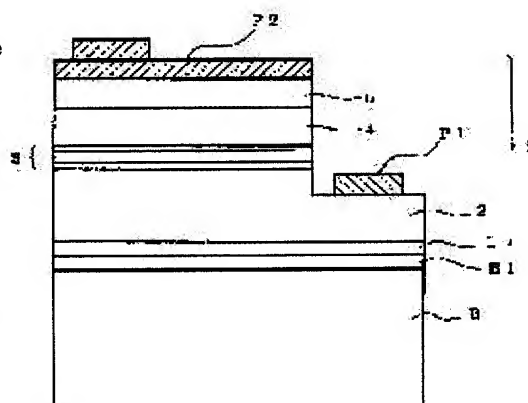
Priority number : 2001350615 Priority date : 15.11.2001 Priority country : JP

(54) ULTRAVIOLET-RAY EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ultraviolet-ray emitting element with higher output by optimizing the structure of the ultraviolet-ray emitting element of which the InGaN is the material of a light emission layer.

SOLUTION: On a crystal substrate B, a laminated structure S comprising a GaN-based crystal layer is formed across a buffer layer or directly while including a light emission part. The light emission part is in a multi-quantum well structure and InGaN which can emit ultraviolet rays is used for well layers, the number of the well layers is 2 to 20 and the thickness of a barrier layer is 7 to 30 nm. Consequently, high-output ultraviolet-ray emission is obtained although InGaN is used for a light emission layer.



3 絶縁層
4 GaN 基板上に形成された多量子井構造
5 n 型クラッド層
6 InGaN 層
7 p 型クラッド層
8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-218396

(P2003-218396A)

(43)公開日 平成15年7月31日(2003.7.31)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト*(参考)

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C 5 F 0 4 1

H 0 1 S 5/343

6 1 0

H 0 1 S 5/343

6 1 0

5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-73871(P2002-73871)

(22)出願日 平成14年3月18日(2002.3.18)

(31)優先権主張番号 特願2001-350615(P2001-350615)

(32)優先日 平成13年11月15日(2001.11.15)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 岡川 広明

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 只友 一行

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 100080791

弁理士 高島 一

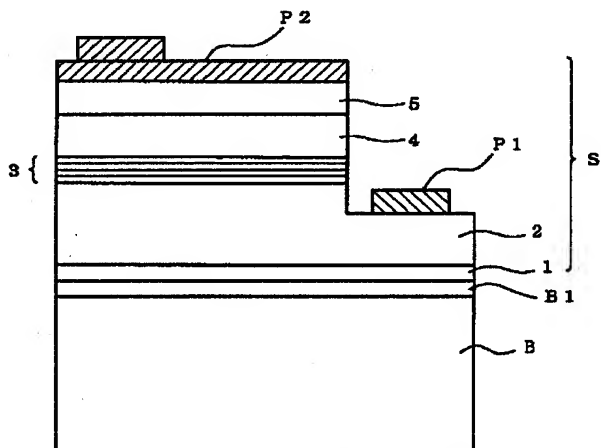
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紫外線発光素子

(57)【要約】

【課題】 InGa_Nが発光層の材料である紫外線発光素子の構造を最適化することによって、より高出力の紫外線発光素子を提供すること。

【解決手段】 結晶基板B上に、バッファ層を介してまたは直接的に、Ga_N系結晶層からなる積層構造Sを、発光部を含んで形成する。該発光部は多重量子井戸構造とし、かつ、井戸層には紫外線発光可能なInGa_Nを用い、井戸層の数を2〜20、障壁層の厚さを7nm〜30nmとする。これによって、発光層にInGa_Nを用いながら、高出力の紫外線発光が得られる。



B 結晶基板
S Ga_N系結晶層からなる積層構造
2 n型クラッド層
3 MQW構造
4 p型クラッド層
P1, P2 電極

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶基板上に、バッファ層を介してまたは直接的に、Ga_N系結晶層からなる積層構造が形成され、該積層構造には、p型層とn型層とを有して構成される発光部が含まれているGa_N系半導体発光素子であって、

該発光部は多重量子井戸構造を有し、かつ、井戸層が紫外線発光可能なInGa_N系材料からなり、井戸層の数が2〜20、障壁層の厚さが7nm〜30nmであることを特徴とする紫外線発光素子。

【請求項2】 上記積層構造がAlN低温成長バッファ層を介して結晶基板上に形成されたものであって、該AlN低温成長バッファ層の直上にAl_{1-x}Ga_xN (0<x≤1) 下地層が形成されていることを特徴とする請求項1記載の紫外線発光素子。

【請求項3】 Al_{1-x}Ga_xN (0<x≤1) 下地層と井戸層との間に、AlGa_Nからなる層がないことを特徴とする請求項2記載の紫外線発光素子。

【請求項4】 上記積層構造中のp型層とn型層との位置関係がp型層を上側とするものであって、p型コンタクト層がIn_yGa_{1-y}N (0<y≤1) からなることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の紫外線発光素子。

【請求項5】 上記多重量子井戸構造がp型層と接する障壁層を有しており、該p型層と接する障壁層の厚さが10nm〜30nmであることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の紫外線発光素子。

【請求項6】 上記多重量子井戸構造が、無添加のGa_N系結晶からなる井戸層と、Si添加のGa_N系結晶からなる障壁層とによって構成されたものである、請求項1〜5のいずれかに記載の紫外線発光素子。

【請求項7】 上記多重量子井戸構造が、In_xGa_{1-x}N (0<x≤1) からなる井戸層と、Ga_Nからなる障壁層とによって構成されたものである、請求項1〜6のいずれかに記載の紫外線発光素子。

【請求項8】 結晶基板と井戸層との間に、AlGa_Nからなる層がないことを特徴とする請求項1記載の紫外線発光素子。

【請求項9】 結晶基板が表面に凹凸を加工されたものであり、Ga_N系結晶層が該凹凸を覆って気相成長し積層構造となっている、請求項1〜8のいずれかに記載の紫外線発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体発光素子に関し、特に、紫外線を発し得る組成のInGa_N系材料が発光層の材料として用いられた、Ga_N系の紫外線発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 Ga_N系発光ダイオード(LED)やG

a_N系半導体レーザー(LD)などのGa_N発光素子のなかでも、InGa_Nを発光層に用いたもの(なかでも、高いIn組成の発光層を有する青・緑色発光素子)は、一般に高効率の発光が得られることが知られている。これは、In組成揺らぎによるキャリアの局在化のため、発光層に注入されたキャリアの内、非発光中心に捕獲されるものの割合が少なくなり、結果、高効率の発光が得られるからであると説明されている。

【0003】 Ga_N系LEDやGa_N系LDにおいて、420nm以下の紫外線を発光させようとする場合にも、一般には発光層の材料としてInGa_N(In組成0.15以下)が用いられる。一般に、紫外線の波長の上限は可視光の短波長端(380nm〜400nm)より短く、下限は1nm前後(0.2nm〜2nm)とされているが、本明細書では、上記したIn組成0.15以下のInGa_Nによって発せられる420nm以下の青紫光をも含めて、紫外線と呼ぶ。Ga_Nによって発生し得る紫外線の波長は365nmである。よって、InGa_NがIn組成を必須に含みかつAl組成を含まない3元系の場合には、発生し得る紫外線の波長の下限は、前記365nmよりも長い波長である。以下、InGa_Nを発光層の材料として用いた紫外線発光素子を、InGa_N紫外線発光素子と呼ぶ。

【0004】 しかし、青・緑色発光素子での発光層の高いIn組成に比べて、InGa_N紫外線発光素子では、紫外線が短波長である為、発光層のIn組成を低下させる必要がある。この為、上述のIn組成揺らぎによる局在化の効果が低減し、非発光再結合中心に捕獲される割合が増え、結果として高出力化の妨げとなっている。

【0005】 一方、InGa_N紫外線発光素子では、発光部の構造は、単一量子井戸(SQW)構造や多重量子井戸(MQW)構造とされ(所謂DH構造は活性層が薄いためにSQW構造に含まれる)、発光層(井戸層)をそれよりも大きなバンドギャップの材料からなるクラッド層(量子井戸構造では障壁層をも含む)で挟んだ構造とされる。文献(米津宏雄著、工学図書株式会社刊、「光通信素子工学」第72頁)によると、一般には発光層とクラッド層とのバンドギャップ差を「0.3eV」以上とする指針が出ている。

【0006】 上記背景から、InGa_Nを発光層(井戸層)に用いて紫外線を発生させる場合、発光層を挟むクラッド層・障壁層には、キャリアの閉じ込めを考慮してバンドギャップの大きなAlGa_Nが用いられている。

【0007】 図6は、In_{0.03}Ga_{0.97}N(発光波長380nm)を発光層の材料とした、従来の紫外線LEDの素子構造の一例を示す図である。同図に示すように、結晶基板B10上に、バッファ層B20を介して、n型Ga_Nコンタクト層101が形成され、その上にSQW構造の発光部(n型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層102、In_{0.03}Ga_{0.97}N井戸層(発光層)103、p型

10

20

30

40

50

$\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ クラッド層104)、p型Ga_Nコンタクト層105が順次結晶成長によって積み重ねられている。さらに、部分的に露出したn型Ga_Nコンタクト層101上にはn型電極P10が設けられ、p型Ga_Nコンタクト層105上にはp型電極P20が設けられた素子構造となっている。

【0008】図6の例における発光部はSQW構造であるが、これをMQW構造とする場合、2つの井戸層の間に位置する障壁層はトンネル効果を生じる程度の厚さにする必要があり、一般的には3～6nm程度とされている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のように種々の発光部の構造とされていても、InGa_N紫外線発光素子は、発光層のIn組成の低さに起因して十分な出力が得られていなかった。本発明の課題は、上記問題を解決し、発光層の材料としてInGa_Nを用いる場合、さらにはInGa_N系材料を用いる場合でも、素子構造を最適化することによって、より高出力の紫外線発光素子を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、発光層の材料が、紫外線発光可能な組成のInGa_N系材料であっても、発光部の構造をMQW構造に限定し、さらにその井戸層の数、障壁層の厚さを特定の値に限定することによって、出力を向上させ得ることを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明の紫外線発光素子は以下の特徴を有するものである。

【0011】(1) 結晶基板上に、バッファ層を介してまたは直接的に、Ga_N系結晶層からなる積層構造が形成され、該積層構造には、p型層とn型層とを有して構成される発光部が含まれているGa_N系半導体発光素子であって、該発光部は多重量子井戸構造を有し、かつ、井戸層が紫外線発光可能なInGa_N系材料からなり、井戸層の数が2～20、障壁層の厚さが7nm～30nmであることを特徴とする紫外線発光素子。

【0012】(2) 上記積層構造がAl_N低温成長バッファ層を介して結晶基板上に形成されたものであって、該Al_N低温成長バッファ層の直上に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 1$) 下地層が形成されていることを特徴とする上記(1)記載の紫外線発光素子。

【0013】(3) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 1$) 下地層と井戸層との間に、AlGa_Nからなる層がないことを特徴とする上記(2)記載の紫外線発光素子。

【0014】(4) 上記積層構造中のp型層とn型層との位置関係がp型層を上側とするものであって、p型コンタクト層が $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($0 < y \leq 1$) からなることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の紫外線発光素子。

【0015】(5) 上記多重量子井戸構造がp型層と接

する障壁層を有しており、該p型層と接する障壁層の厚さが10nm～30nmであることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の紫外線発光素子。

【0016】(6) 上記多重量子井戸構造が、無添加のGa_N系結晶からなる井戸層と、Si添加のGa_N系結晶からなる障壁層とによって構成されたものである、上記(1)～(5)のいずれかに記載の紫外線発光素子。

【0017】(7) 上記多重量子井戸構造が、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 1$) からなる井戸層と、Ga_Nからなる障壁層とによって構成されたものである、上記(1)～(6)のいずれかに記載の紫外線発光素子。

【0018】(8) 結晶基板と井戸層との間に、AlGa_Nからなる層がないことを特徴とする上記(1)記載の紫外線発光素子。

【0019】(9) 結晶基板が表面に凹凸を加工されたものであり、Ga_N系結晶層が該凹凸を覆って気相成長し積層構造となっている、上記(1)～(8)のいずれかに記載の紫外線発光素子。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明でいうGa_N系とは、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, x+y+z=1$) で示される化合物半導体であって、例えば、Al_N、Ga_N、AlGa_N、InGa_N、InGaAl_Nなどが重要な化合物として挙げられる。また、InGa_N系とは、前記 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ のなかでも、In組成、Ga組成を必須に含むものであって、InGa_Nの他、InGa_NにAl組成が加えられたものであってもよい。

【0021】本発明による紫外線発光素子は、紫外線LED、紫外線LDなどであってよいが、以下に、紫外線LEDを例として挙げて、本発明を説明する。また、素子構造中において、p型、n型の層は、どちらが下側(結晶基板側)であってよいが、Ga_N系半導体の高品質な結晶を得やすいことなどの製造上の理由から、n型の層を下側とする態様が好ましい。以下、n型の層を下側として素子構造を説明するが、これに限定されるものではない。

【0022】図1は、本発明による紫外線発光素子の一構造例(LED素子構造)を示した図である。同図に示すように、結晶基板B上に、Ga_N系低温成長バッファ層B1を介してGa_N系結晶層からなる積層構造Sが成長しており、該積層構造Sには、p型層とn型層とを有して構成される発光部が含まれ、さらに電極が設けられて本発明による紫外線発光素子となっている。

【0023】図1の例について、より具体的に各層の構成を示すと、下層側から順に、サファイア結晶基板B、Ga_N低温成長バッファ層B1、アンドープGa_N層1、発光部〔n型Ga_Nクラッド層(=コンタクト層)2、MQW構造3(Ga_N障壁層/InGa_N井戸層/Ga_N障壁層/InGa_N井戸層/Ga_N障壁層)、p

型AlGaInクラッド層4]、p型GaInコンタクト層5となっている。n型GaInコンタクト層は部分的に露出し、該露出面にはn型電極P1が形成され、p型GaInコンタクト層の上面にはp型電極P2が形成されている。

【0024】上記素子構造における重要な特徴は、発光部が必須にMQW構造を含んでおり、該MQW構造の井戸層の材料に紫外線発光可能な組成のInGaInが用いられ、かつ、井戸層の数が2~20、障壁層の厚さが7nm~30nmとされている点にある。発光部をこのよう

な構成に限定したことによって、InGaIn系材料、特にInGaInを発光層に用いた紫外線発光素子でありながら、従来よりも高い出力が得られる。

【0025】発光部は、p型クラッド層とn型クラッド層とを有して構成され、その間にMQW構造を有する。n型、p型の両クラッド層は、それぞれn型、p型の両コンタクト層を兼任する層であってもよい。また、LDの素子構造などでは、必要に応じて、導波層やキャップ層などをクラッド層の内側に加えてもよい。

【0026】図3は、下記実施例1での測定によって得られた、MQWの井戸層の数と発光出力との関係を示したグラフである。該グラフから明らかなように、井戸層の数は、2~20とすべきであり、この範囲外では、発光出力は従来どおり低い値となっている。また、井戸層の数は、特に8~15が好ましく、このときに最も高い発光出力が得られている。

【0027】井戸層の材料は、InGaIn系材料、特にIn_xGa_{1-x}Inであって、420nm以下の紫外線が発光可能な組成のものであればよい。In_xGa_{1-x}Inの具体的なIn組成xは、0≤x≤0.11である。井戸層の材料は、必ずしも各層全てが同じIn組成である必要はなく、傾斜させるなど、必要に応じて適宜選択すればよい。井戸層の厚さは、公知のMQW構造と同様であってよく、例えば、2nm~10nmでよい。

【0028】障壁層は、必ずしも両クラッド層に隣接する最外層として独立的に存在する必要はなく、例えば、次の①~③の態様などであってもよい。

①(n型クラッド層/井戸層/障壁層/井戸層/p型クラッド層)のように、クラッド層が最外の障壁層を兼ねている態様。

②(n型クラッド層/障壁層/井戸層/障壁層/井戸層/障壁層/p型クラッド層)のように、最外の障壁層がクラッド層とは別に存在する態様。

③(n型クラッド層/井戸層/障壁層/井戸層/障壁層/p型クラッド層)のように、片側だけ最外の障壁層が独立して存在する態様。

【0029】本発明では、MQW構造全ての障壁層の厚さを、7nm~30nmとする。図4は、下記実施例での測定によって得られた、障壁層厚さと発光素子の出力との関係を示すグラフである。同図のグラフから明らか

なように、障壁層の厚さが7nm~30nmの時に高い発光出力の紫外線発光素子が得られ、障壁層が7nmよりも薄い場合や、30nmよりも厚い場合には、従来どおり発光出力は低くなる。上記障壁層厚さの範囲の中でも、特に好ましいのは、8nm~15nmであって、この時に最も高い出力の発光素子が得られる。

【0030】従来のMQW構造における障壁層の厚さが3nm~6nmであったのに対して、本発明では障壁層の厚さを7nm~30nmとしている。障壁層をこのような値まで厚くすることによって、波動関数の重なりが無くなり、MQW構造というよりもSQW構造を多重に積み重ねたような状態となるが、充分に高出力化が達成される。障壁層の厚さが30nmを超えると、p層から注入された正孔が井戸層へ到達するまでにGaIn障壁層中に存在する非発光中心となる転位欠陥などにトラップされ、発光効率が低下するので好ましくない。

【0031】本発明におけるMQW構造の好ましい態様として、p型クラッド層側に最外の障壁層が必ず存在する態様(即ち、上記②または③の態様)とし、そのp型側の最外の障壁層厚さを10~30nmとする態様が挙げられる。これによって、p型クラッド層以後の層を成長させるときの熱や、ガスによる損傷を井戸層が受け難くなるのでダメージが軽減され、また、p型層からのドーパント材料(Mgなど)が井戸層に拡散することが低減され、さらには井戸層にかかる歪みも低減されるので、出力が向上するだけでなく、素子が長寿命化するという作用効果も得られる。

【0032】障壁層の材料は、InGaIn井戸層に対し、障壁層となり得るバンドギャップを有するGaIn系半導体材料であればよいが、本発明では、好ましい材料としてGaInを推奨する。従来のMQW構造では、井戸層内へのキャリアの閉じ込めを配慮し、井戸層よりもバンドギャップの十分に大きな障壁層を用いている。特に、紫外線発光素子の場合、青色発光素子などに比べ井戸層自体のバンドギャップが大きいので、障壁層にはさらにバンドギャップの大きい材料を用いる必要があった。例えば、井戸層をInGaIn(In組成0.03)とした場合、障壁層やクラッド層にはAlGaInが用いられるなどである。

【0033】これに対して本発明では、InGaIn井戸層とAlGaIn障壁層との組合せでは、結晶成長温度の最適値が互いに大きく異なる事に着目し、これを問題として取り上げている。即ち、AlGaInの組成であるAlInは、GaInに比べ高融点であり、InGaInの組成であるInInは、GaInに比べ低融点である。具体的な結晶成長の最適温度は、GaInが1000℃であり、InGaInが1000℃以下(好ましくは600~800℃程度)、AlGaInはGaIn以上である。よって、InGaIn井戸層と、AlGaIn障壁層とを組合せると、井戸層の成長時と、障壁層の成長時とで、成長温度をそ

それぞれの好ましい値へと大きく変えなければ、それぞれ好ましい結晶品質の層は得られない。

【0034】しかし、成長温度を井戸層／障壁層毎に変化させることは成長中断を設ける事となり、3nm程度の薄膜である井戸層では、この成長中断中にエッチング作用により厚さが変動したり、表面に結晶欠陥が入る等の問題が生じる。これらトレードオフの関係が有る為、AlGaIn障壁層、InGaIn井戸層の組合せで高品質な物を得るのは困難である。また、障壁層をAlGaInとする事で井戸層へ歪みがかかる問題もあり、高出力化の妨げになる。

【0035】そこで、本発明では、障壁層の材料としてGaInを用い、上記トレードオフの問題を軽減させている。これによって、障壁層と井戸層とのバンドギャップ差は小さくなるが、両層の結晶品質が改善される結果、総合的には出力が向上する。なお、InGaIn系材料として、InGaInにAlを混入したAlInGaInを井戸層として用いてもよく、これによってInGaInの場合と等しい作用効果を得ることが可能である。

【0036】さらに本発明では、InGaIn井戸層とAlGaIn障壁層との組合せに関する上記問題の解決に関連して、結晶基板と井戸層との間（後述するAlIn低温成長バッファ層の直上にAlGaIn下地層を形成する態様では、AlGaIn下地層と井戸層との間）にAlGaIn層を存在させない態様を推奨する。これによって、結晶成長温度差に起因する上記問題が緩和される。具体的な態様例としては、AlGaIn層の代わりにGaIn層を用いる態様が挙げられる。図1の例では、GaIn低温バッファ層上に、不純物を添加しないアンドープのGaIn結晶層（厚さ0.1 μ m～2.0 μ m）を成長させ、その上にn型GaIn結晶層（コンタクト層兼クラッド層）を成長させている。なお、アンドープのGaIn結晶層は省略してもよい。また、n型GaIn結晶層は、キャリア濃度を変えて、n型GaInコンタクト層、n型GaInクラッド層に区別して設けてもよい。

【0037】MQW構造の他の好ましい態様として、井戸層を無添加とし、障壁層にSiを添加する態様が挙げられる。図5は、障壁層へのSi添加によるキャリア濃度と発光出力との関係を示したグラフである。測定に用いたサンプルでは、井戸層の数を6とし、障壁層の厚さを10nmとしているが、他の場合も同様である。同図のグラフから明らかなように、Si無添加の場合には、発光出力は小さく、また、Si添加量を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上としても発光出力は低下することが判る。障壁層へのSi添加は、発光強度を増加させる働きがあるため望ましいが、添加量を多くし過ぎると結晶性が低下し、逆に発光強度が低下する。望ましいSi添加量は $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0038】成長に用いられる結晶基板は、GaIn系結晶が成長可能なものであればよい。好ましい結晶基板と

しては、例えば、サファイア（C面、A面、R面）、SiC（6H、4H、3C）、GaIn、AlIn、Si、スピネル、ZnO、GaAs、NGOなどが挙げられる。また、これらの結晶を表層として有する基材であってもよい。なお、基板の面方位は特に限定されなく、更にジャスト基板でも良いしオフ角を付与した基材であっても良い。

【0039】結晶基板とGaIn系結晶層との間には、必要に応じてバッファ層を介在させてよい。なお、結晶基板としてGaInや、AlIn結晶などからなる基板を用いる場合には、バッファ層は必須では無い。転位などが少ない高品質なGaIn膜を得るには、GaIn膜を成長する下地層として格子定数の異なるAlGaIn膜を配置するとよいことがわかった。AlGaIn膜の上に成長を行うとGaInには圧縮応力がかかる。このような状態で成長を行うとAlGaIn膜／GaIn膜界面（正確にはAlGaIn膜上のGaIn成長初期）で転位が成長方向と垂直に曲げられ、成長方向には伝搬しなくなることがわかった。つまりこうすることで高品質なGaIn膜が得られる。このAlGaIn下地層を成長するにはさらにその下地にバッファ層を用いることが好ましい。好ましいバッファ層としては、GaIn系低温成長バッファ層が挙げられる。バッファ層の材料、形成方法、形成条件は、公知技術を参照すればよいが、GaIn系低温成長バッファ層材料としては、GaIn、AlIn、InInなどが例示され、成長温度としては、300℃～600℃が挙げられる。バッファ層の厚さは10nm～50nm、特に20nm～40nmが好ましい。特に好ましい形態としてはAlInバッファ層が挙げられる。図2に本態様の素子構造の一例を示す。同図に示すように、結晶基板B上に、AlIn低温成長バッファ層10を介してGaIn系結晶層からなる積層構造Sが成長しており、該AlIn低温成長バッファ層10の直上に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}$ （ $0 < x \leq 1$ ）下地層11が形成されている。

【0040】 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}$ 下地層の最適な厚みはAl組成（xの値）により変動する。例えば、Al組成が30%（ $x = 0.3$ ）の場合、厚みは10nm～5 μ m、特に50nm～1 μ mが好ましい。10nmよりも薄いと上記効果がなくなるため好ましくない。また、5 μ mよりも厚いとGaIn層の結晶性が低下するので好ましくない。また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}$ 下地層のAl組成（xの値）を成長方向に傾斜をかけても良い。なお、Al組成は、連続的に変化していてもステップ状に多段に変化していても良い。さらに、AlGaIn下地層の厚みが厚い（例えば、Al組成が30%の時、500nm～5000nm程度）場合、その上に直接発光部を形成しても良い。

【0041】本発明では、p型コンタクト層をInGaInにて形成することは好ましい態様の1つである。即ち、p型GaInコンタクト層を用いた従来のGaIn系発

10

20

30

40

50

光素子では、p型コンタクト抵抗が、 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ 程度と高く、良いものでも $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$ 程度である。これに対して、InGa_Nをp型コンタクト層の材料として用いた場合、アクセプタ準位が浅くなり、ホール濃度が増加するという利点や、コンタクト抵抗が $1 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$ 程度にまで下がるという利点が得られる。

【0042】p型電極を形成すべきp型コンタクト層は、MgドープIn_yGa_{1-y}N ($0 < y \leq 1$)とすることが特に好ましい。InGa_N層成長中のガス雰囲気中をN₂+NH₃とすることで、成長後にMgを活性化させるいわゆるp型化処理の条件を緩和もしくは処理自体を省略することができる。これは、成長時のガス雰囲気中のH₂量が少ないと、Mgを不活性化させるH₂の膜中への混入を抑えることができるからである。また、InGa_NへMgをドーピングした時に形成されるアクセプタ準位が浅いために室温でのホールキャリア濃度が高くなることによっても、p型化処理の条件を緩和もしくは処理自体を省略することができる。p型InGa_Nコンタクト層を紫外線発光素子に應用することで、発光出力をより向上させることができる。これは、上述の理由からp型化処理（特に熱アニール）の条件を緩和もしくは処理自体を省略することができる結果として、ドーピングした不純物の井戸層への拡散を抑制することができるからである。特に、MQW構造が、無添加のGa_N系結晶からなる井戸層と、Si添加のGa_N系結晶からなる障壁層とによって構成されたものである場合、熱処理を行わなくてよいと、急峻な不純物プロファイルが得られるようになる。この結果、発光出力がより向上すると考えられる。

【0043】結晶基板上に成長するGa_N系結晶層の転位密度を低減させるために、転位密度低下のための構造を適宜導入してよい。転位密度低減のための構造を導入することに伴い、SiO₂などの異種材料からなる部分がGa_N系結晶層からなる積層構造中に含まれる場合もある。

【0044】転位密度低減のための構造としては、例えば次のものが挙げられる。

(い) 従来公知の選択成長法（ELO法）を実施し得るように、結晶基板上にマスク層（SiO₂などが用いられる）をストライプパターンなどとして形成した構造。

(ろ) Ga_N系結晶がラテラル成長やファセット成長をし得るように、結晶基板上に、ドット状、ストライプ状の凹凸加工を施した構造。

これらの構造とバッファ層とは、適宜組合せてよい。

【0045】転位密度低減のための構造のなかでも、上記(ろ)は、マスク層を用いない好ましい構造である。以下、これについて説明する。凹凸の加工方法としては、例えば、通常のフォトリソグラフィ技術を用いて、目的の凹凸の態様に応じてパターン化し、RIE技術等

を使ってエッチング加工を施して目的の凹凸を得る方法などが例示される。

【0046】凹凸の配置パターンは、ドット状の凹部（または凸部）が配列されたパターン、直線状または曲線状の凹溝（または凸尾根）が一定間隔・不規則の間隔で配列された、ストライプ状や同心状のパターンなどが挙げられる。凸尾根が格子状に交差したパターンは、ドット状（角穴状）の凹部が規則的に配列されたパターンとみることができる。また、凹凸の断面形状は、矩形（台形を含む）波状、三角波状、サインカーブ状などが挙げられる。

【0047】これら種々の凹凸態様の中でも、直線状の凹溝（または凸尾根）が一定間隔で配列された、ストライプ状の凹凸パターン（断面矩形波状）は、その作製工程を簡略化できると共に、パターンの作製が容易であり好ましい。

【0048】凹凸のパターンをストライプ状とする場合、そのストライプの長手方向は任意であってよいが、これを埋め込んで成長するGa_N系結晶にとって〈11-20〉方向とした場合、横方向成長が抑制され、〈1-101〉面などの斜めファセットが形成され易くなる。この結果、基板側からC軸方向に伝搬した転位がこのファセット面で横方向に曲げられ、上方に伝搬し難くなり、低転位密度領域を形成できる点で特に好ましい。

【0049】ストライプの長手方向を、成長するGa_N系結晶にとって〈1-100〉方向とした場合、凸部の上部から成長を開始したGa_N系結晶は、横方向に高速成長し、凹部を空洞として残した状態でGa_N系結晶層となる。ただし、ストライプの長手方向を〈1-100〉方向にした場合であっても、ファセット面が形成されやすい成長条件を選ぶ事により〈11-20〉方向の場合と同様の効果を得ることができる。

【0050】凹凸の断面を矩形波状とする場合の好ましい寸法は次のとおりである。凹溝の幅は、0.1μm～20μm、特に0.5μm～10μmが好ましい。凸部の幅は、0.1μm～20μm、特に0.5μm～10μmが好ましい。凹凸の振幅（凹溝の深さ）は、凹部、凸部の内、広い方の20%以上の深さがあれば良い。これらの寸法やそこから計算されるピッチ等は、他の断面形状の凹凸においても同様である。

【0051】Ga_N系結晶層の成長方法としては、HVPE法、MOVPE法、MBE法などが挙げられる。薄膜を作製する場合はHVPE法が好ましいが、薄膜を形成する場合はMOVPE法やMBE法が好ましい。

【0052】

【実施例】実施例1

本実施例では、図1に示す紫外線LEDを製作し、障壁層の厚さを10nmに固定して、井戸層の数を1～25とした計25種類のサンプルを形成し、各々の出力を測定した。素子形成プロセスは次のとおりである。

【0053】各サンプルいずれも、先ず、MOVPE装置にC面サファイア基板を装着し、水素雰囲気下で1100℃まで昇温し、サーマルエッチングを行った。温度を500℃まで下げ、III族原料としてトリメチルガリウム（以下TMG）を、N原料としてアンモニアを流し、厚さ30nmのGa_{0.9}N_{0.1}低温バッファ層を成長させた。

【0054】続いて温度を1000℃に昇温し、原料としてTMG、アンモニアを流し、アンドープのGa_{0.9}N_{0.1}結晶層1を2μm成長させた後、SiH₄を流し、Siドープのn型Ga_{0.9}N_{0.1}結晶層（コンタクト層兼クラッド層）を3μm成長させた。

【0055】〔量子井戸構造〕温度を800℃に低下させた後、Siを $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 添加したGa_{0.9}N_{0.1}障壁層（厚さ10nm）と、InGa_{0.9}N_{0.1}井戸層（発光波長380nm、In組成は0.03、厚さ3nm）とのペアを、各サンプル毎に変えて、1〜25とした。さらに、いずれのサンプルにおいても、p層に接する最後のGa_{0.9}N_{0.1}障壁層（Siを $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 添加、厚さ20nm）を形成した。

【0056】各サンプルいずれも、成長温度を1000℃に昇温後、厚さ30nmのp型AlGa_{0.9}Nクラッド層4、厚さ50nmのp型Ga_{0.9}Nコンタクト層を順に形成し、発光波長380nmの紫外LEDウエハとし、さらに、電極形成、素子分離を行い、紫外LEDチップとした。

【0057】上記で得られた井戸層数の異なる紫外LEDチップのサンプルを、各々ペアチップ状態で20mA通電にて波長380nmでの出力を測定したところ、図3に示すように、井戸層の数と出力との関係を示すグラフが得られた。上述したとおり、井戸層の数は、出力2mW以上が得られる2〜20とすべきであって、特に6〜15は、発光出力として5mW以上が得られる好ましい井戸層数であることがわかった。

【0058】実施例2

本実施例では、上記実施例1と同様のプロセスにて、図1に示す紫外LEDを製作し、井戸層の数を6に固定して、障壁層の厚さを3nm〜40nmまで変化したサンプルを形成し、各々の出力を測定した。

【0059】本実施例で得られた障壁層厚さの異なる紫外LEDチップのサンプルを、各々ペアチップ状態で20mA通電にて波長380nmでの出力を測定したところ、図4に示すような、障壁層厚さと出力との関係を示すグラフが得られた。上述したとおり、障壁層厚さは、出力2mW以上が得られる7nm〜30nmとすべきであって、特に、8nm〜15nmは、発光出力として5mW以上が得られる好ましい障壁層厚さであることがわかった。

【0060】上記実施例1では障壁層の厚さを1種類に固定し、上記実施例2では井戸層の数を1種類に固定し

たが、上記素子形成プロセスと同様にして、障壁層の厚さを7〜30nmの範囲で変えたサンプルを製作し、各々の厚さにおいて、井戸層の数を2〜20の範囲で変化した素子サンプルを形成したところ、いずれの障壁層厚さの場合でも、井戸層の数の変化については図3と相似的な曲線が得られ、いずれの井戸数の場合でも、障壁層の厚さ変化については図4と同様の傾向を示す曲線が得られることがわかった。

【0061】実施例3

10 本実施例では、上記実施例1および2で製作した全てのサンプルについて、Ga_{0.9}N_{0.1}低温バッファ層をAl_{0.9}N_{0.1}低温バッファ層とし、アンドープGa_{0.9}N_{0.1}結晶層をAlGa_{0.9}N_{0.1}下地層とし、p型Ga_{0.9}N_{0.1}コンタクト層をp型InGa_{0.9}N_{0.1}コンタクト層として紫外LEDのサンプルを製作し、各々の出力を測定した。素子形成プロセスは次のとおりである。

20 【0062】各サンプルいずれも、先ず、MOVPE装置にC面サファイア基板を装着し、水素雰囲気下で1100℃まで昇温し、サーマルエッチングを行った。温度を350℃まで下げ、III族原料としてトリメチルアルミニウム（以下TMA）を、N原料としてアンモニアを流し、厚さ20nmのAl_{0.9}N_{0.1}低温バッファ層を成長させた。

30 【0063】続いて温度を1000℃に昇温し、原料としてTMA、TMG、アンモニアを流し、Al組成10%のアンドープのAlGa_{0.9}N_{0.1}結晶層（下地層）1を200nm成長させた後、TMA供給を止め、SiH₄を流し、Siドープのn型Ga_{0.9}N_{0.1}結晶層（コンタクト層兼クラッド層）を4μm成長させた。その後、実施例1および2と同様にしてMQW構造を形成した。

40 【0064】各サンプルいずれも、成長温度を1000℃に昇温後、厚さ30nmのp型AlGa_{0.9}Nクラッド層4、厚さ50nmのp型Ga_{0.9}N層、厚さ5nmのp型InGa_{0.9}Nコンタクト層（In組成10%）を順に形成し、発光波長380nmの紫外LEDウエハとし、さらに、電極形成、素子分離を行い、紫外LEDチップとした。

50 【0065】上記で得られた紫外LEDチップのサンプルを、各々ペアチップ状態で20mA通電にて波長380nmでの出力を測定したところ、いずれのサンプルも、実施例1および2のサンプルと比較して、10%〜30%程度の出力の向上が見られた。

【0066】

【発明の効果】以上のように、MQW構造として、井戸層の数を2〜20とし、障壁層の厚さを7nm〜30nmとすることによって、InGa_{0.9}N系材料、特にInGa_{0.9}Nを発光層の材料として用いた紫外LED素子でありながら、従来に無い高い出力が得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】本発明による紫外LED発光素子の構造例を示す模

式図である。

【図2】本発明による紫外線発光素子の別の構造例を示す模式図である。

【図3】本発明の実施例1での測定で得られた、MQWの井戸層の数と発光出力との関係を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例2での測定で得られた、MQWの障壁層の厚さと発光出力との関係を示したグラフである。

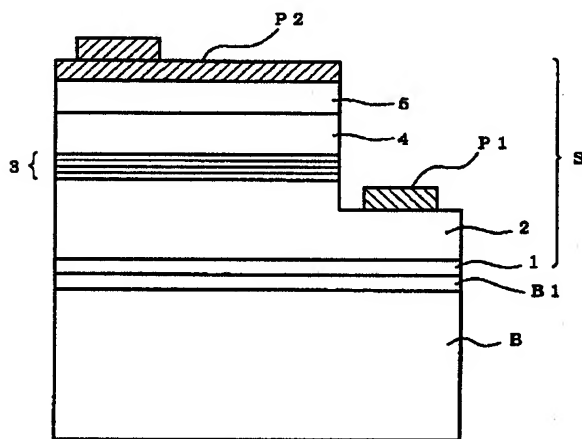
【図5】本発明による紫外線素子において、障壁層へのSi添加による障壁層キャリア濃度(単位 cm^{-3})と発光出力との関係を示したグラフである。

【図6】 $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ を発光層の材料とした、従来の紫外線LEDの素子構造の一例を示す図である。

【符号の説明】

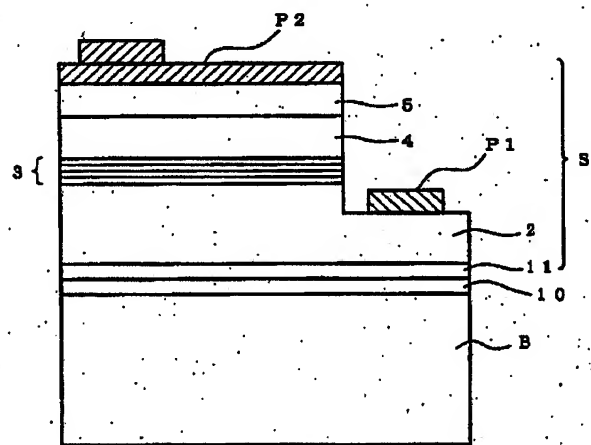
- B 結晶基板
S GaN系結晶層からなる積層構造
2 n型クラッド層
3 MQW構造
4 p型クラッド層
P1 n型電極
P2 p型電極

【図1】

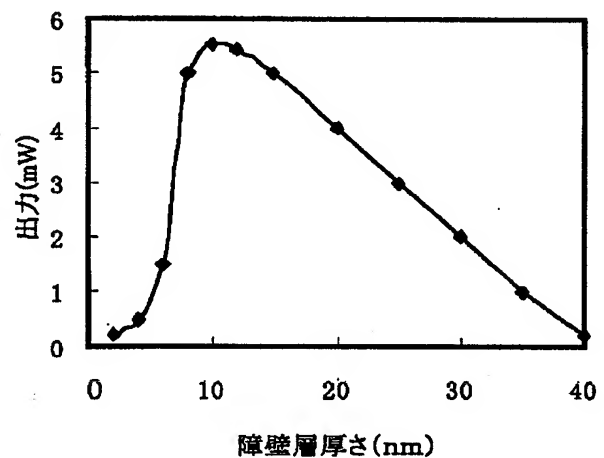


- B 結晶基板
S GaN系結晶層からなる積層構造
2 n型クラッド層
3 MQW構造
4 p型クラッド層
P1, P2 電極

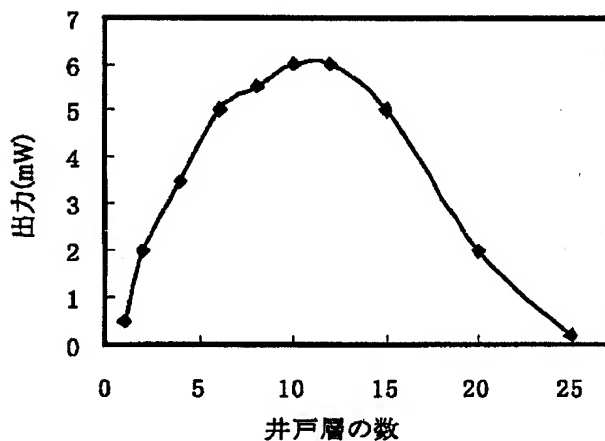
【図2】



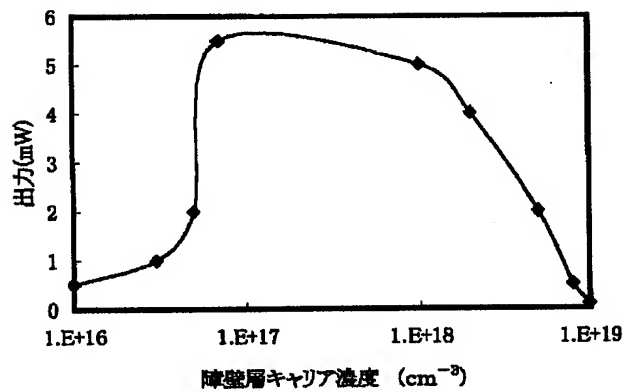
【図4】



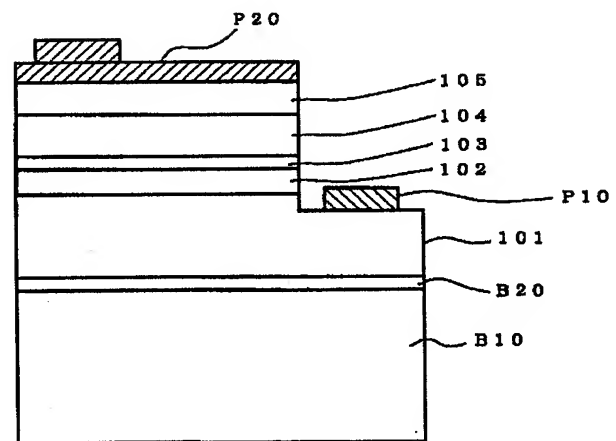
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 大内 洋一郎
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 常川 高志
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 5F041 AA03 AA11 CA05 CA34 CA40
CA46 CA49 CA57 CA65
5F073 AA74 CA07 CB05 CB07 DA05
DA35